

10/518548

DT15 Rec'd PCT/PTO 03 JAN 2005

DOCKET NO.: 264194US90PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Tomohisa TAKAHASHI

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP04/16444

INTERNATIONAL FILING DATE: November 5, 2004

FOR: MANUFACTURING METHOD OF HONEYCOMB STRUCTURAL BODY, AND
SEALING MATERIAL

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that
the applicant claims as priority:

COUNTRY
Japan

APPLICATION NO
2003-376226

DAY/MONTH/YEAR
05 November 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the
International Bureau in PCT Application No. PCT/JP04/16444.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Masayasu Mori
Attorney of Record
Registration No. 47,301
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

02.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 1 月 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 7 6 2 2 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 7 6 2 2 6]

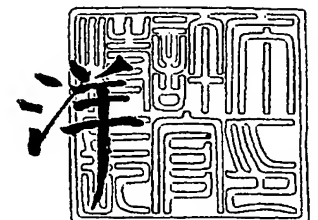
出 願 人 イビデン株式会社
Applicant(s):



2 0 0 5 年 1 月 1 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 IB919
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B28B 1/00
【発明者】
 【住所又は居所】 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方 1 - 1 イビデン株式会社大垣北工場
 内
 【氏名】 高橋 知久
【特許出願人】
 【識別番号】 000000158
 【氏名又は名称】 イビデン株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100086586
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 安富 康男
【選任した代理人】
 【識別番号】 100123917
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 重平 和信
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 033891
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0309358

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する方法であって、

前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に、前記シール材層の原料となるペースト状のシール材を付着させるシール材付着工程と、前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを前記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に嵌通させることにより、前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に付着させたペースト状のシール材を前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に押し広げるスクレーピング工程とを有することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項 2】

長手方向に垂直な断面形状が円形以外の形状である柱状多孔質ハニカム部材を用いる請求項 1 に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のハニカム構造体の製造方法において使用されるシール材であって、
粘度が $15 \sim 45 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とするシール材。

【請求項 4】

柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する際に用いられるシール材であって、
前記シール材は、無機充填材及び無機バインダーを含有し、
前記無機充填材は、アスペクト比が $1.01 \sim 10.00$ であることを特徴とするシール材。

【書類名】明細書

【発明の名称】ハニカム構造体の製造方法、及び、シール材

【技術分野】

【0001】

本発明は、内燃機関から排出される排気ガス中のパティキュレート等を除去するフィルタとして用いられるハニカム構造体の製造方法、及び、ハニカム構造体の製造に使用されるシール材に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車、バス、トラック等の車両や建設機械等の内燃機関から排出される排気ガス中に含有されるパティキュレートが環境や人体に害を及ぼすことが最近問題となっている。この排気ガス中のパティキュレートを、多孔質セラミックを通過させることにより捕集して排気ガスを浄化するハニカム構造体（ハニカムフィルタ）が種々提案されている。

【0003】

図1は、ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。図2（a）は、図1に示したハニカム構造体を構成する柱状多孔質ハニカム小型部材を模式的に示した斜視図であり、図2（b）は、そのA-A線断面図である。

図1に示したように、ハニカム構造体10では、炭化珪素等のセラミック等からなる柱状多孔質ハニカム小型部材30が接着剤層14を介して複数個結束されて柱状多孔質ハニカム部材15を構成し、この柱状多孔質ハニカム部材15の周囲にシール材層13が形成されている。

柱状多孔質ハニカム小型部材30は、図2に示したように、長手方向に多数の貫通孔31が並設され、貫通孔31同士を隔てる隔壁33がフィルタとして機能するようになっている。即ち、柱状多孔質ハニカム小型部材30に形成された貫通孔31は、図2（b）に示したように、排気ガスの流入側又は流出側の端部のいずれかが封止材32により目封じされており、一の貫通孔31に流入した排気ガスは、必ず貫通孔31を隔てる隔壁33を通過した後、他の貫通孔31から流出するようになっている。なお、図2（b）中の矢印は、排気ガスの流れを示している。

【0004】

このような構成のハニカム構造体10を備えた排気ガス浄化装置が内燃機関の排気通路に設置されることにより、内燃機関より排出された排気ガス中のパティキュレートは、このハニカム構造体10を通過する際に隔壁33により捕捉され、排気ガスが浄化されることとなる。

【0005】

ここで、シール材層13は、ハニカム構造体10を内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカム構造体10の形状を整えたり、ハニカム構造体10の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止したり、ハニカム構造体10の断熱性を高めたりする目的で設けられているものである。

【0006】

図5は、従来の柱状多孔質ハニカム部材の外周にシール材ペースト層を形成する工程の一例を模式的に示した説明図である。また、図6は、従来のハニカム構造体におけるシール材層の状態を模式的に示した説明図である。

従来、シール材層52を柱状多孔質ハニカム部材50の外周に形成するには、まず、柱状多孔質ハニカム部材50を長手方向に軸支し、長手方向を軸にして柱状多孔質ハニカム部材50を回転させながら、シール材層52の原料となるペースト状のシール材を柱状多孔質ハニカム部材50の外周面に付着させる。

次に、図5（a）～（e）に示したように、回転する柱状多孔質ハニカム部材50の外周面に対して一定の角度及び間隔を保つように設定した板状のスクレーパ51によりシール材ペースト層を形成していたが、その際、スクレーパ51を上記ペースト状のシール材に押しつけることにより、上記ペースト状のシール材を上記外周面全体にほぼ均一な厚さと

なるように引き延ばしてシール材ペースト層を形成していた。そして、最後に、形成したシール材ペースト層を乾燥、固化させていた（特許文献1、2参照）。

【0007】

しかしながら、このような方法で柱状多孔質ハニカム部材50の外周にシール材層52を形成した場合、製造されたハニカム構造体54の外形寸法と設計寸法とが厳密には一致しないことがあり、例えば、柱状のハニカム構造体54では、その長手方向に垂直な断面の輪郭が各断面でばらついてしまうことがあった。この原因としては、まず、柱状多孔質ハニカム部材50の外周面上で板状のスクレーパ51によりシール材ペースト層をほぼ形成した後、上記外周面から板状のスクレーパ51を離脱させる際、ペースト状のシール材の粘性が高いために、図6に示したように、シール材層52の一部に突起状の離脱跡53が形成されてしまうことが挙げられる。また、他の原因としては、円柱状以外の形状のハニカム構造体54を製造する場合には、柱状多孔質ハニカム部材50の外周面に対して一定の角度及び間隔を保つように、柱状多孔質ハニカム部材50の回転に追従させて板状のスクレーパ51を移動させる必要があり、上記外周面に対する板状のスクレーパ51の押し圧力が不均一になって、シール材層52の厚さにムラが生じてしまうことが挙げられる。

【0008】

このようなハニカム構造体の外形寸法のばらつきは、シール材ペースト層を形成する柱状多孔質ハニカム部材の外周部に長手方向に平行な溝（凹凸）が存在する場合に、非常に生じやすいことが分かった。また、複数の柱状多孔質ハニカム小型部材を結束してなるハニカム構造の場合には、柱状多孔質ハニカム小型部材間のシール材の厚みの不均一、柱状多孔質ハニカム小型部材の反り等によって、外周面全体を同じような形状にして柱状多孔質ハニカム部材を作製することが困難なため、より顕著にハニカム構造体の外形寸法のばらつきが生じやすかった。

【0009】

このようにハニカム構造体が輪郭にばらつきを有するものであると、このハニカム構造体を断熱繊維等からなる保持シール体を介して内燃機関の排気通路に設置した際、ハニカム構造体の表面圧力が不均一になり、ハニカム構造体を排気通路にしっかりと固定することができず、排気ガスを流した際、ハニカム構造体がずれてしまうことがあるという問題があった。

【0010】

また、ハニカム構造体の中でも、シール材層は、通常、柱状多孔質ハニカム部材に比べて、相対的に排気ガスを通過させにくい部分であるため、ハニカム構造体を排気ガス浄化装置に用いる場合には、その圧力損失を低減するため、シール材層の厚さをより薄くすることが求められていた。

【0011】

また、ハニカム構造体が排気ガス浄化装置等にフィルタとして用いられる際には、セラミック繊維等からなる断熱保持材を介して金属ケースに入れられ、高温に加熱されることになるが、ハニカム構造体では長手方向に温度差が生じやすくなっており、ハニカム構造体における熱膨張の差に起因して、シール材層にクラックが発生してしまうという問題があった。

【0012】

【特許文献1】特開2000-5671号公報

【特許文献2】特開2000-102709号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、これらの課題を解決するためになされたものであり、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層を有するハニカム構造体を製造する際、その長手方向に垂直な断面の輪郭にばらつきを生じさせにくく、かつ、シール材層の厚さを薄くすることができるハニカム構造体の製造方法、及び、このハニカム構造体の製造方法において好適に用いるこ

とができるシール材を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0014】

第一の本発明のハニカム構造体の製造方法は、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する方法であって、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に、上記シール材層の原料となるペースト状のシール材を付着させるシール材付着工程と、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを上記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に嵌通させることにより、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に付着させたペースト状のシール材を上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に押し広げるスクレーピング工程とを有することを特徴とする。

また、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法では、長手方向に垂直な断面形状が円形以外の形状である柱状多孔質ハニカム部材を用いることが望ましい。

【0015】

第二の本発明のシール材は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法において使用されるシール材であって、粘度が $15 \sim 45 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることを特徴とする。

【0016】

第三の本発明のシール材は、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する際に用いられるシール材であって、上記シール材は、無機充填材及び無機バインダーを含有し、上記無機充填材は、アスペクト比が $1.01 \sim 10.0$ であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、柱状多孔質ハニカム部材の外周にシール材層を形成する際に、柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを用いて硬化前のシール材層の表面を形成するので、上記外周面でシール材層の一部に突起状の離脱跡が形成されたり、スクレーパによる押し圧力が不均一になってシール材層の厚さにムラが生じたりすることを防止することができ、長手方向に垂直な断面の輪郭のばらつきが小さい組付け性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

また、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、柱状多孔質ハニカム部材の外径と、環状のスクレーパの内径との差を調整することによりシール材層の厚さを薄くすることが可能となり、得られたハニカム構造体の両端面の開口率を大きくすることができるので、得られたハニカム構造体を内燃機関の排気通路に設置した際の圧力損失を低減することができると考えられる。

【0018】

また、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、長手方向に垂直な断面形状が円形以外の形状である柱状多孔質ハニカム部材を用いた場合であっても、長手方向に垂直な断面の輪郭のばらつきが小さい組付け性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

【0019】

第二の本発明のシール材によれば、粘度が $15 \sim 45 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であるので、スクレーパにより柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に極めて薄い膜状にして均一に押し広げることが可能であり、輪郭のばらつきが小さく組付け性に優れるとともに、内燃機関の排気通路に設置された際の圧力損失が低減されたハニカム構造体を製造することができる。

【0020】

第三の本発明のシール材によれば、塗布方法を調整し、無機充填材を配向させることにより、その配向方向に優れた熱伝導性等を有するシール材層を得ることができ、クラックの発生しにくい耐久性に優れたハニカム構造体を製造することができると考えられる。また、その粘度を適当な範囲に調整することができるので、取扱い性に優れ、薄く均一な厚さのシール材層を容易に形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

第一の本発明のハニカム構造体の製造方法は、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する方法であって、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に、上記シール材層の原料となるペースト状のシール材を付着させるシール材付着工程と、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを上記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に嵌通させることにより、上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に付着させたペースト状のシール材を上記柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に押し広げるスクレーピング工程とを有することを特徴とする。

【0022】

図3は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法におけるシール材付着工程及びスクレーピング工程を模式的に示した工程流れ図である。

以下、図1～3を適宜参照しながら第一の本発明について説明するが、まずシール材付着工程及びスクレーピング工程について説明した後、シール材層を形成する対象となる柱状多孔質ハニカム部材について説明する。

【0023】

第一の本発明のハニカム構造体の製造方法では、まず、シール材付着工程を実施する。上記シール材付着工程では、図3(a)に示したように、柱状多孔質ハニカム部材15の外周面に、シール材層13の原料となるペースト状のシール材130を付着させる。ペースト状のシール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面に付着させる方法としては特に限定されず、例えば、柱状多孔質ハニカム部材15の両端面を軸支し、長手方向を回転軸にして柱状多孔質ハニカム部材15を回転させ、この柱状多孔質ハニカム部材15の外周面上にペースト状のシール材130を塗布又は滴下して付着させる方法等が挙げられる。

【0024】

上記シール材付着工程では、ペースト状のシール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面全体に付着させる必要はないが、押し広げた際に外周面全体を薄く被覆することが可能な量を適当な間隔で筋状又は塊状等にして付着させることが望ましい。後述のスクレーピング工程において、柱状多孔質ハニカム部材15の外周面全体にペースト状のシール材を押し広げた際に、シール材ペースト層131を薄く均一なものとするためである。

【0025】

上記シール材付着工程で使用されるペースト状のシール材130としては特に限定されず、例えば、無機充填材、無機バインダー、有機バインダー、溶剤、発泡材、樹脂、有機バルーン等を混合して調製される。なかでも、無機充填材及び無機バインダーを含有しているものが望ましく、無機充填材、無機バインダー及び有機バインダーを含有しているものがより望ましい。優れた熱伝導性を有するシール材層13を得ることができるからである。なお、上記有機バインダーは、シール材130を乾燥硬化した後は、分解されて消失してもよい。また、本明細書において、バルーンとは、所謂、バブルや中空球を含む概念である。

【0026】

上記無機充填材は、各粒子が完全な球形状であるよりも、扁平形状であることが望ましく、上記無機充填材のアスペクト比は1.01～10.00であることが望ましい。なお、上記無機充填材のアスペクト比が1.01～10.00であるとは、シール材130に含まれる上記無機充填材粒子のうち、アスペクト比が1.01～10.00の上記無機充填材粒子の数が80%以上であることを意味する。

【0027】

上記無機充填材のアスペクト比が1.01～10.00であると、上記無機充填材を配向させることにより、その配向方向に優れた熱伝導性等を有するシール材層13を得ることができる。シール材層13が優れた熱伝導性を有していれば、ハニカム構造体を排気ガス浄化装置等にフィルタとして用いた場合に、ハニカム構造体における長手方向の温度差を小さくして熱膨張の差を低減し、シール材層13にクラックが発生することを防止するこ

とができると考えられる。また、上記アスペクト比を1.01~10.00にすることで、シール材130の粘度を適当な範囲に調整することができ、シール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面に付着させることや、シール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面全体に薄く押し広げることが容易となる。

【0028】

上記無機充填材のアスペクト比が1.01未満であると、上記無機充填材を配向させることができないので、得られるシール材層13の熱伝導性やシール材130の粘性等を調整することが困難になる。逆に、上記無機充填材のアスペクト比が10.00を超えると、上記無機充填材の配向度が高くなり過ぎてしまうことがあり、得られるシール材層13において、上記無機充填材の配向方向以外の方向の熱伝導性等が低くなり過ぎてしまったり、シール材130を柱状多孔質ハニカム部材15の外周面全体に薄く押し広げることが困難となったりすることがある。上記無機充填材のアスペクト比は、1.01~5.00であることがより望ましく、1.01~3.00であることがさらに望ましい。

【0029】

上記シール材中の無機充填材の含有量は、望ましい下限が75重量%であり、望ましい上限が95重量%である。75重量%未満であると、シール材の熱伝導率が充分でないことがある。一方、95重量%を超えると、シール材の接合力が低下するために、熱伝導率が充分でないことがある。

【0030】

上記無機充填材としては、無機粒子、無機バルーン、無機繊維等が挙げられる。

但し、上述したように、シール材130は、アスペクト比が1.01~10.00であることが望ましいので、通常、シール材130は、無機繊維を含有していないことが望ましい。上記無機繊維は、アスペクト比が、10~10000程度と非常に大きいため、アスペクト比が1.01~10.00の無機粒子を含有していることにより得られる効果を打ち消してしまうからである。

なお、シール材130中に無機繊維を配合しない場合には、無機粒子、樹脂及びバルーン等を配合することが望ましい。

【0031】

上記無機粒子としては、例えば、炭化物粒子、窒化物粒子等が挙げられ、具体的には、炭化珪素、窒化珪素、窒化硼素等からなる無機粉末又はウイスキー等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでも、熱伝導性に優れる炭化珪素が望ましい。

【0032】

上記無機粒子の平均粒子直径の望ましい下限は0.01 μ mであり、望ましい上限は100 μ mである。0.01 μ m未満であると、コストが高くなり、一方、100 μ mを超えると、シール材層13の接着強度及び熱伝導性の低下を招くことがある。より望ましい下限は0.1 μ m、さらに望ましい下限は0.2 μ mであり、一方、より望ましい上限は15 μ m、さらに望ましい上限は10 μ mである。

【0033】

上記シール材中の無機粒子の含有量は、固形分で、望ましい下限が3重量%であり、望ましい上限が80重量%である。3重量%未満であると、シール材層13の熱伝導率の低下を招くことがあり、一方、80重量%を超えると、シール材層13が高温にさらされたときに、シール材層13の接着強度の低下を招くことがある。より望ましい下限は10重量%、さらに望ましい下限は20重量%であり、一方、より望ましい上限は60重量%、さらに望ましい上限は40重量%である。

【0034】

上記無機バルーンとしては、例えば、アルミナバルーン、ガラスマイクロバルーン、シラスバルーン、フライアッシュバルーン（FAバルーン）、ムライトバルーン等が挙げられる。

上記無機バルーンの形状としては特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、立方体状、

不定形塊状、柱状及び板状等の任意の形状が挙げられる。また、上記無機バルーンが球形である場合、その平均粒子直径の望ましい下限は $30\ \mu\text{m}$ であり、望ましい上限は $300\ \mu\text{m}$ である。

【0035】

上記シール材中の無機バルーンの含有量は、望ましい下限が 40 重量%であり、望ましい上限が 70 重量%である。40 重量%未満であると、熱容量が高くなり過ぎたり、粘性が悪化して塗布が困難となったりする。一方、70 重量%を超えると、粘性が悪化して塗布が困難となる。

【0036】

上記無機繊維としては、例えば、シリカーアルミナ、ムライト、アルミナ、シリカ等のセラミックファイバ等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。これらのなかでは、シリカーアルミナファイバが望ましい。

上記無機繊維のショット含有量の望ましい下限は 1 重量%であり、望ましい上限は 10 重量%である。1 重量%未満とするのは製造上困難であり、一方、10 重量%を超えると、柱状多孔質ハニカム部材 15 の壁面を傷つけてしまうことがある。より望ましい上限は 5 重量%、さらに望ましい上限は 3 重量%である。

上記無機繊維の繊維長の望ましい下限は 0.1 mm であり、望ましい上限は 100 mm である。0.1 mm 未満であると、シール材層 13 の弾性を向上することができないことがある。一方、100 mm を超えると、毛玉のような形態をとりやすくなるため、無機粒子の分散が悪くなるとともに、シール材層 13 の厚みを薄くできなくなる。より望ましい下限は 1 mm であり、一方、より望ましい上限は 50 mm、さらに望ましい上限は 20 mm である。

【0037】

シール材 130 中の無機繊維の含有量は、上述したように、少ない方が望ましいが、その望ましい上限は、固形分で、70 重量%である。70 重量%を超えると、シール材 130 の粘度が高くなり過ぎることがあるとともに、シール材層 13 の熱伝導性の低下、弾性体としての効果の低下を招くことがある。より望ましい上限は 40 重量%、さらに望ましい上限は 30 重量%である。

【0038】

上記無機バインダーとしては、例えば、シリカゾル、アルミナゾル等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。なかでも、シリカゾルが望ましい。

【0039】

シール材 130 中の無機バインダーの含有量は、固形分で、望ましい下限が 1 重量%であり、望ましい上限が 30 重量%である。1 重量%未満であると、シール材層 13 の接着強度の低下を招くことがあり、一方、30 重量%を超えると、シール材層 13 の熱伝導率の低下を招くことがある。より望ましい下限は 1 重量%、さらに望ましい下限は 5 重量%であり、一方、より望ましい上限は 15 重量%、さらに望ましい上限は 9 重量%である。

【0040】

上記有機バインダーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシセルロース等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。なかでも、カルボキシセルロースが望ましい。

【0041】

上記シール材 130 中の有機バインダーの含有量は、固形分で、望ましい下限が 0.1 重量%であり、望ましい上限が 5.0 重量%である。0.1 重量%未満であると、シール材層 13 のマイグレーションを抑制するのが困難なことがあり、一方、5.0 重量%を超えると、シール材層 13 が高温にさらされて有機バインダーが焼失した際に、シール材層 13 の接着強度が不十分となることがある。より望ましい下限は 0.2 重量%、さらに望ましい下限は 0.4 重量%であり、一方、より望ましい上限は 1.0 重量%、さらに望ましい上限は 0.6 重量%である。

【0042】

上記溶剤としては、例えば、水、アセトン、アルコール等が挙げられる。

上記溶剤は、ペースト状のシール材 130 が十分な流動性を有するものとなるように配合され、通常、35～65重量%配合される。

【0043】

また、シール材 130 は、発泡材、樹脂、バルーン等を含有することにより、シール材層 13 内に気孔を形成することができ、シール材層 13 の気孔率やシール材層 13 内の気孔径等を調整することでシール材層 13 の熱膨張率を調整することができる。

【0044】

ハニカム構造体 10 を排気ガス浄化用フィルタ等として用いる際には、排気ガス等によりシール材層 13 は高温に加熱されるため、上述した有機バインダー、発泡材、樹脂、有機バルーン等の有機成分は、使用中に分解されて焼失し、シール材層 13 内に気孔が形成されることになる。また、無機バルーンは、高温に加熱されてもシール材層 13 内に残留するものの、その内部に気体を保持しているので、シール材層 13 の熱膨張率の調整に用いることができる。

【0045】

上記発泡材としては加熱により分解されるものであれば特に限定されず、例えば、炭酸水素アンモニウム、炭酸アンモニウム、酢酸アミル、酢酸ブチル、ジアゾアミノベンゼン等が挙げられる。

【0046】

上記樹脂としては特に限定されず、例えば、アクリル樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等の熱可塑性樹脂や、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂等の熱硬化性樹脂等が挙げられる。

上記樹脂の形状としては特に限定されず、例えば、球形、楕円球形、立方体状、不定形塊状、柱状及び板状等の任意の形状が挙げられる。また、上記樹脂が球形である場合、その平均粒子直径の望ましい下限は $30\mu\text{m}$ であり、望ましい上限は $300\mu\text{m}$ である。

【0047】

上記有機バルーンとしては特に限定されず、例えば、アクリルバルーン、ポリエステルバルーン等が挙げられる。

【0048】

シール材 130 の粘度の望ましい下限は $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、望ましい上限は $45\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。 $15\text{Pa}\cdot\text{s}$ 未満であると、粘性が低下するために、柱状多孔質ハニカム部材 15 に付着させることが難しくなる。一方、 $45\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えると、ハニカム構造体 10 の外周面の凹凸を整える役割を有するシール材層 13 の厚さにムラが生じてしまうことがある。より望ましい下限は $25\text{Pa}\cdot\text{s}$ であり、より望ましい上限は $35\text{Pa}\cdot\text{s}$ である。

なお、上記シール材の粘度は、JIS R 1652「セラミックススラリーの回転粘度計による粘度測定方法」に準拠して室温にて測定することができる。

なお、上記シール材付着工程で使用される柱状多孔質ハニカム部材 15 については後述する。

【0049】

第一の本発明のハニカム構造体の製造方法では、上記シール材付着工程の後、スクレーピング工程を実施する。

上記スクレーピング工程では、柱状多孔質ハニカム部材 15 の外周面と摺接可能な環状のスクレーパ 200 を柱状多孔質ハニカム部材 15 の長手方向に嵌通させることにより、上記外周面に付着させたペースト状のシール材 130 を上記外周面全体に押し広げる。図 3

(b) 及び (c) に示したように、環状のスクレーパ 200 がセラミックブロック 15 の外周面で摺動することにより、上記外周面に付着していたペースト状のシール材 130 は、薄膜状に押し広げられて上記外周面上の凹部を充填し、凸部を被覆し、シール材ベース

ト層 131 が形成される。

【0050】

上記嵌通の際には、柱状多孔質ハニカム部材 15 を固定してスクレーパ 200 を移動させてもよいし、スクレーパ 200 を固定して柱状多孔質ハニカム部材 15 を移動させてもよいし、両者をともに移動させてもよい。また、柱状多孔質ハニカム部材 15 の両端面間を一方だけ嵌通させてもよいし、両（往復）方向に嵌通させてもよい。

さらに、必要に応じて、上記スクレーピング工程の後、再度シール材付着工程とスクレーピング工程とを繰り返し行ってもよい。シール材付着工程とスクレーピング工程とを繰り返すことにより、シール材層 13 を柱状多孔質ハニカム部材 15 の外周面全体にムラなく形成することができる。

【0051】

第一の本発明のハニカム構造体の製造方法におけるスクレーピング工程では、環状のスクレーパ 200 を柱状多孔質ハニカム部材 15 の長手方向に嵌通させるので、環状のスクレーパ 200 は、柱状多孔質ハニカム部材 15 の端面から離脱することになる。このため、柱状多孔質ハニカム部材 15 の外周面にペースト状のシール材 130 からなる突起状の離脱跡が形成されず、また、上記外周面をほぼ均一な圧力によってスクレーピングすることができるので、柱状多孔質ハニカム部材 15 の外周に平滑な表面を有するシール材ペースト層 131 を形成することができ、長手方向に垂直な断面の輪郭のばらつきが小さいハニカム構造体 10 を製造することができる。具体的には、シール材ペースト層 131 が形成された段階でのハニカム構造体 10 の輪郭度を 0.7 mm 以下にすることができる。セラミック構造体 10 の輪郭度を 0.7 mm 以下にすることにより、従来の輪郭度が 1.2 mm 程度のハニカム構造体に比べて、保持シール体を介して内燃機関の排気通路に設置して固定した際の押し抜き強度を 20% 以上向上させることができる。

【0052】

なお、上記ハニカム構造体の輪郭度とは、ハニカム構造体の長手方向に垂直な断面における輪郭のばらつきを示す指標となるものであり、設計寸法によって定められた幾何学的輪郭線からの実際の輪郭線の最もずれが大きい部分のずれの大きさである。

シール材ペースト層 131 が形成された段階でのハニカム構造体 10 の輪郭度は、上記シール材付着工程で付着させるシール材 130 の量及び粘度、環状のスクレーパ 200 の嵌通速度等により調整することができる。

【0053】

また、柱状多孔質ハニカム部材 15 の外径と、環状のスクレーパ 200 の内径との差を調整することにより、従来 1.0 mm 程度であったシール材ペースト層 131 の厚さを容易により薄いものとすることができる。

シール材ペースト層 131 の厚さは、ハニカム構造体 10 の外周部から排気ガスが漏れ出すことを防止することができる範囲で、できるだけ薄くすることが望ましい。シール材ペースト層 131 の厚さを薄くすることにより、硬化後のシール材層 13 の厚さを薄くすることができ、その結果、得られたハニカム構造体 10 の両端面の開口率を大きくすることができるので、得られたハニカム構造体 10 を内燃機関の排気通路に設置した際の圧力損失を低減することができると考えられる。具体的には、望ましい上限は 0.1 mm であり、より望ましい下限は 0.05 mm である。

【0054】

また、一定の形状のスクレーパ 200 を使用してハニカム構造体 10 の製造を連続的に行うことにより、柱状多孔質ハニカム部材 15 毎にその外形寸法にばらつきがある場合であっても、常にスクレーパ 200 の形状に対応した所望の外形寸法を有するハニカム構造体 10 を製造することができる。

【0055】

また、環状のスクレーパ 200 を柱状多孔質ハニカム部材 15 の長手方向に嵌通させてシール材ペースト層 131 を形成することにより、シール材ペースト層 131 中の無機充填材を柱状多孔質ハニカム部材 15 の長手方向に配向させることが可能となり、柱状多孔質

ハニカム部材 15 の長手方向に優れた熱伝導性等を有するシール材層 13 を得ることができ、ハニカム構造体にクラックが発生することを防止することができると考えられる。

【0056】

図 4 (a) は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法において使用されるスクレーパの一例を模式的に示した平面図であり、図 4 (b) は、(a) に示したスクレーパの断面図である。

図 4 に示したように、スクレーパ 200 は、柱状多孔質ハニカム部材 15 の外周面と摺接可能な内径を有する環状の中心部材 201 が、環状の中心部材 201 よりも大きな内径を有する環状の挟持用部材 202 により挟持された構造からなり、中心部材 201 が柱状多孔質ハニカム部材 15 を構成する材料よりも軟らかい材料から構成されるとともに、挟持用部材 202 が中心部材 201 よりも硬い材料から構成されている。このような構成とすることにより、中心部材 201 が柱状多孔質ハニカム部材 15 の外周面と接触した際に、柱状多孔質ハニカム部材 15 を破損してしまうことを防止することができ、挟持用部材 202 によりスクレーパ 200 の強度を向上させ、スクレーパ 200 が変形することを防止することができる。

【0057】

中心部材 201 の材質としては特に限定されず、例えば、ウレタンゴム、スチレンーブタジエンゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム及びシリコンゴム等の合成ゴム、ポリイソブチレン及びポリエチレン等のエラストマー等が挙げられる。なかでも、ウレタンゴムが好適に用いられる。適度な機械的強度を有するので、嵌通させる際に変形しにくく、得られるハニカム構造体 10 の輪郭のばらつきを小さくすることができるとともに、接触した場合に柱状多孔質ハニカム部材 15 を傷つけてしまうほど硬くないからである。

【0058】

中心部材 201 の厚みの望ましい下限は 1.0 mm であり、望ましい上限は 5.0 mm である。1.0 mm 未満であると、柱状多孔質ハニカム部材 15 と接触した際の圧力が低過ぎるため、シール材ペースト層 131 の厚さにムラが生じてしまうことがある。5.0 mm を超えると、逆に上記圧力が高過ぎて、シール材ペースト層 131 の厚さが薄くなり過ぎ、柱状多孔質ハニカム部材 15 の外周面にシール材ペーストの塗り残しが生じてしまうことがある。

【0059】

挟持用部材 202 の材質としては特に限定されず、例えば、フッ素樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド及びポリフェニレンオキサイド等の樹脂、SUS 等の金属等が挙げられる。

【0060】

なお、上記スクレーピング工程で使用されるスクレーパの形状としては、柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状であれば図 4 に示したものに限定されず、柱状多孔質ハニカム部材の外周面の輪郭に応じて、例えば、円環状、楕円環状、長円環状、多角形環状等の任意の形状にすることができる。

また、上記スクレーピング工程で使用されるスクレーパの構造としては図 4 に示したものに限定されず、例えば、柱状多孔質ハニカム部材と接する内周側に薄い弾性体の膜を貼り付けたもの等が挙げられる。

【0061】

第一の本発明のハニカム構造体の製造方法では、次に、シール材ペースト層 131 を 120℃程度の温度で乾燥させることにより、溶剤を蒸発させてシール材層 13 とし、柱状多孔質ハニカム部材 15 の外周にシール材層 13 が形成されたハニカム構造体 10 の製造を終了する。

なお、上記スクレーピング工程において、柱状多孔質ハニカム部材 15 からスクレーパ 200 を抜き取った際に、ペースト状のシール材 130 が糸を引き、シール材ペースト層 131 の柱状多孔質ハニカム部材 15 の端面側に突起状の離脱跡が形成されてしまった場合には、上記離脱跡を除去することが望ましい。上記離脱跡の除去は、シール材の乾燥処理

前に行ってもよいし、乾燥処理後に行ってもよい。

【0062】

次に、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法に用いられる上記柱状多孔質ハニカム部材について説明する。

上記柱状多孔質ハニカム部材は、排気ガス浄化装置等に粒子捕集用フィルタとして使用されるハニカム構造体を製造する場合には、通常、多孔質セラミック等から構成され、図2に示したように、多数の貫通孔31が隔壁33を隔てて長手方向に並設された柱状体とされる。貫通孔31は、排気ガスの流入側又は流出側の端部のいずれかが封止材32により目封じされ、隔壁33は、多孔質セラミック等から構成される。

【0063】

上記柱状多孔質ハニカム部材としては、一体的に成形されたものであってもよいし、柱状多孔質ハニカム小型部材がシール材層を介して複数個結束されたものであってもよい。なかでも、上記柱状多孔質ハニカム部材が炭化珪素のような熱膨張係数が大きなセラミックにより構成されている場合、ハニカム構造体をフィルタとして使用している際の昇温、降温等により柱状多孔質ハニカム部材が大きく膨張及び収縮して、ハニカム構造体にクラック等が発生することがあり、粒子捕集用フィルタとして機能することができなくなることがあるので、上記柱状多孔質ハニカム部材の構造を分割構造とすることが望ましい。これにより、各柱状多孔質ハニカム小型部材での温度変化に起因する膨張及び収縮をシール材層により吸収することができるので、ハニカム構造体にクラック等が発生することを防止することができる。なお、上記柱状多孔質ハニカム小型部材を複数個結束するためのシール材層は、接着機能を有する接着材層であることが望ましい。

【0064】

また、上記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に垂直な断面形状としては特に限定されず、例えば、円形、楕円形、長円形、多角形等の任意の形状にすることができる。なかでも、円形以外の形状にすることが望ましい。上記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に垂直な断面形状が円形以外の形状である場合には、従来のハニカム構造体の製造方法では、スクレーパを移動させる必要が生じるため、スクレーパの押し圧力が不均一になりやすく、シール材層の厚さにムラを生じさせ、高い輪郭度のハニカム構造体を製造することが困難であったが、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、上記断面形状に関わらず、高い輪郭度のハニカム構造体を製造することができる。

【0065】

多孔質セラミックからなる柱状多孔質ハニカム部材を製造する際には、まず、セラミック粉末、バインダー、分散媒液、成形助剤、造孔剤等を含有する原料ペーストを調製した後、この原料ペーストを用いて押出成形を行い、柱状多孔質ハニカム部材と略同形状のセラミック成形体を作製する。

上記セラミック粉末の材質としては特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化チタン等の窒化物セラミック、炭化ケイ素、炭化ジルコニウム、炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン等の炭化物セラミック、アルミナ、ジルコニア、コージェライト、ムライト等の酸化物セラミック等が挙げられる。なかでも、コージェライト等の酸化物セラミック、炭化ケイ素等が好適に用いられる。コージェライト等の酸化物セラミックは、安価に製造することができるとともに、比較的熱膨張係数が小さく、使用中に酸化されることがないためである。また、炭化ケイ素は、優れた耐熱性、機械的特性を有し、かつ、熱伝導率も大きいためである。なお、上述した材質からなるセラミック粉末に金属ケイ素粉末を配合してもよい。

【0066】

次に、上記セラミック成形体を、乾燥機を用いて乾燥させた後、所定の貫通孔に封止材となる上記原料ペーストとほぼ同様の組成の封止材ペーストを充填し、上記貫通孔を目封じする。

最後に、上記封止材ペーストが充填されたセラミック乾燥体に対して、所定の条件で脱脂、焼成を行うことにより、多孔質セラミックからなり、その全体が一の焼結体から構成さ

れた柱状多孔質ハニカム部材を製造することができる。

【0067】

また、上記柱状多孔質ハニカム部材が、複数の柱状多孔質ハニカム小型部材がシール材層を介して複数個結束されたものである場合には、例えば、上述の方法と同様にして、角柱状の柱状多孔質ハニカム小型部材を複数製造した後、シール材により複数の柱状多孔質ハニカム小型部材を結束して、所定の大きさの角柱状の柱状多孔質ハニカム小型部材の積層体を作製する。

次に、柱状多孔質ハニカム小型部材の積層体を加熱してシール材を乾燥、固化させてシール材層とした後、ダイヤモンドカッター等を用いて、その外周部を所定の形状に切削することにより、複数の柱状多孔質ハニカム小型部材がシール材層を介して複数個結束されて構成された柱状多孔質ハニカム部材を製造することができる。

【0068】

なお、柱状多孔質ハニカム部材 15 は、排気ガス中の CO、HC 及び NO_x 等を浄化することができる触媒を担持させることにより、排気ガス中のパーティキュレートを捕集する粒子捕集用フィルタとして機能するとともに、排気ガスに含有される CO、HC 及び NO_x 等を浄化する触媒コンバータとしても機能する。

柱状多孔質ハニカム部材 15 を触媒コンバータとしても機能させる場合に担持させる触媒としては排気ガス中の CO、HC 及び NO_x 等を浄化することができる触媒であれば特に限定されず、例えば、白金、パラジウム、ロジウム等の貴金属を挙げることができる。これらの貴金属からなる触媒は、所謂、三元触媒であり、このような三元触媒が担持された柱状多孔質ハニカム部材 15 は、従来公知の触媒コンバータと同様に機能する。従って、ここでは、柱状多孔質ハニカム部材 15 が触媒コンバータとしても機能する場合の詳しい説明を省略する。

上記触媒は、隔壁 33 内部の気孔の表面に担持されていてもよいし、隔壁 33 の表面にある厚みをもって担持されていてもよい。また、上記触媒は、隔壁 33 内部の気孔の表面及び／又は隔壁 33 の表面に均一に担持されていてもよいし、ある一定の場所に偏って担持されていてもよい。

【0069】

以上説明した通り、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層を形成する際に、柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを用いて硬化前のシール材層の表面を形成するので、上記外周面でシール材層の一部に突起状の離脱跡が形成されたり、スクレーパによる押し圧力が不均一になってシール材層の厚さにムラが生じたりすることを防止することができ、長手方向に垂直な断面の輪郭のばらつきが小さい組付け性に優れたハニカム構造体を製造することができる。

また、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、柱状多孔質ハニカム部材の外径と、環状のスクレーパの内径との差を調整することにより、シール材層の厚さを薄くすることが可能となり、得られたハニカム構造体の両端面の開口率を大きくすることができるので、得られたハニカム構造体を内燃機関の排気通路に設置した際の圧力損失を低減することができると考えられる。

さらに、一定の形状のスクレーパを使用してハニカム構造体の製造を連続的に行うことにより、柱状多孔質ハニカム部材毎にその外形寸法にばらつきがある場合であっても、常にスクレーパの形状に対応した所望の外形寸法を有するハニカム構造体を製造することができる。

【0070】

第二の本発明のシール材は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法において使用されるシール材であって、粘度が 15～45 Pa・sであることを特徴とする。
このような第二の本発明のシール材によれば、粘度が 15～45 Pa・sであるので、スクレーパにより柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に極めて薄い膜状にして均一に押し広げることが可能であり、長手方向に垂直な断面の輪郭のばらつきが小さく組付け性に優

れるとともに、内燃機関の排気通路に設置された際の圧力損失が低減されたハニカム構造体を製造することができる。

第二の本発明のシール材は、粘度が $15 \sim 45 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と特定されているほかは、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法のシール材付着工程を説明した際に、ペースト状のシール材 130 として説明したものと同様であるので、ここでは、その説明を省略する。

【0071】

第三の本発明のシール材は、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する際に用いられるシール材であって、上記シール材は、無機充填材及び無機バインダーを含有し、上記無機充填材は、アスペクト比が $1.01 \sim 10.00$ であることを特徴とする。

すなわち、第三の本発明のシール材は、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法において、シール材 130 として使用してもよく、柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する際に用いるのであれば、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法以外のハニカム構造体の製造方法において使用してもよい。

【0072】

このような第三の本発明のシール材によれば、塗布方法を調整し、上記無機充填材を配向させることにより、その配向方向に優れた熱伝導性等を有するシール材層を得ることができ、クラックの発生しにくい耐久性に優れたハニカム構造体を製造することができると考えられる。また、その粘度を適当な範囲に調整することができるので、取扱い性に優れ、薄く均一な厚さのシール材層を容易に形成することができる。

【0073】

第三の本発明のシール材は、無機充填材及び無機バインダーを含有し、上記無機充填材のアスペクト比が $1.01 \sim 10.00$ であると特定されているほかは、第一の本発明のハニカム構造体の製造方法のシール材付着工程を説明した際に、ペースト状のシール材 130 として説明したものと同様であるので、ここでは、その説明を省略する。

【実施例】

【0074】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0075】

(実施例 1)

(1) 平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の α 型炭化珪素粉末 60 重量%と、平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の β 型炭化珪素粉末 40 重量%とを湿式混合し、得られた混合物 100 重量部に対して、有機バインダー（メチルセルロース）を 5 重量部、水を 10 重量部加えて混練して混合組成物を得た。次に、上記混合組成物に可塑剤と潤滑剤とを少量加えてさらに混練した後、押出成形を行い、図 2 に示した断面形状と略同様の断面形状で、四角柱状の生成形体を作製した。次に、マイクロ波乾燥機等を用いて上記生成形体を乾燥させ、セラミック乾燥体とした後、上記生成形体と同様の組成の封止材ペーストを所定の貫通孔に充填した。次いで、再び乾燥機を用いて乾燥させた後、 400°C で脱脂し、常圧のアルゴン雰囲気下 2200°C 、3 時間で焼成を行うことにより、気孔率が 42%、平均気孔径が $9 \mu\text{m}$ 、その大きさが $34.3 \text{ mm} \times 34.3 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 、貫通孔の数が $28 \text{ 個}/\text{cm}^2$ 、実質的に全ての隔壁の厚さが 0.4 mm の炭化珪素焼結体である柱状多孔質ハニカム小型部材を製造した。

【0076】

(2) 次に、繊維長 0.2 mm のアルミナファイバ 30 重量%、平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ の炭化珪素粒子 21 重量%、シリカゾル 15 重量%、カルボキシメチルセルロース 5.6 重量%、及び、水 28.4 重量%を含む耐熱性の接着剤ペーストを用いて柱状多孔質ハニカム小型部材を多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、直径 $143.7 \text{ mm} \times$ 長さ 150 mm の円柱状の柱状多孔質ハニカム部材を作製した。このとき、柱状多孔質ハニカム小型部材を結束する接着剤層の厚さが 1.0 mm となるよう

に調整した。

【0077】

(3) 次に、無機粒子として平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比1.5の炭化珪素粉末300重量部、無機バインダーとしてシリカゾル（ゾル中の SiO_2 の含有率：30重量%）100重量部、有機バインダーとしてカルボキシメチルセルロース10重量部、無機バルーンとしてアルミナバルーン400重量部、及び、水100重量部を混合、混練して室温での粘度が $25\text{Pa}\cdot\text{s}$ のペースト状のシール材を調製した。

次いで、柱状多孔質ハニカム部材の両端面を軸支し、長手方向を回転軸にして柱状多孔質ハニカム部材を回転させ、この柱状多孔質ハニカム部材の外周面上に、シール材を適当な間隔を空けて筋状となるように滴下して付着させた。

【0078】

(4) 次に、シール材を外周面に付着させた柱状多孔質ハニカム部材を固定し、内径 143.8mm の円環状のウレタンゴムからなるスクレーパを柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に沿って $100\text{mm}/\text{min}$ の速度で嵌通させ、シール材を外周面全体に押し広げ、シール材ペースト層を形成した。

さらに、上述の方法と同様にして、再度シール材を付着させ、スクレーピングを行った。なお、2回目のスクレーピングは、1回目のスクレーピングとは逆側の柱状多孔質ハニカム部材の端面からスクレーパを嵌通させた。

最後に、 120°C でシール材ペースト層を乾燥して、厚さ 0.05mm のシール材層を形成することにより、直径 $143.8\text{mm}\times$ 長さ 150mm の円柱状のセラミック構造体を製造した。

【0079】

(実施例2～11、参考例1～2)

下記表1に示したように、シール材の組成を変更したほかは、実施例1と同様にして、直径 $143.8\text{mm}\times$ 長さ 150mm の円柱状のセラミック構造体を製造した。

なお、参考例1～2では、無機繊維としては、アルミナシリケートからなるセラミックファイバ（ショット含有率：3%、繊維長： $0.1\sim 100\text{mm}$ ）を使用した。

【0080】

(実施例12)

(1) 実施例1と同様にして、気孔率が42%、平均気孔径が $9\mu\text{m}$ 、その大きさが $34.3\text{mm}\times 34.3\text{mm}\times 150\text{mm}$ 、貫通孔の数が $28\text{個}/\text{cm}^2$ 、実質的に全ての隔壁の厚さが 0.4mm の炭化珪素焼結体である柱状多孔質ハニカム小型部材を製造した。

【0081】

(2) 次に、実施例1と同様の組成からなる耐熱性の接着剤ペーストを用いて柱状多孔質ハニカム小型部材を多数結束させ、続いて、ダイヤモンドカッターを用いて切断することにより、長径 $143.7\text{mm}\times$ 短径 $71.8\text{mm}\times$ 長さ 150mm の楕円柱状の柱状多孔質ハニカム部材を作製した。このとき、柱状多孔質ハニカム小型部材を結束する接着剤層の厚さが 1.0mm となるように調整した。

【0082】

(3) 次に、上記柱状多孔質ハニカム部材の両端面を軸支し、長手方向を回転軸にして柱状多孔質ハニカム部材を回転させ、この柱状多孔質ハニカム部材の外周面上に、実施例1と同様の組成からなるシール材を適当な間隔を空けて筋状となるように滴下して付着させた。

【0083】

(4) 次に、上記シール材を外周面に付着させた柱状多孔質ハニカム部材を固定し、内径寸法が長径 $143.8\text{mm}\times$ 短径 71.9mm の楕円環状のウレタンゴムからなるスクレーパを柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に沿って $100\text{mm}/\text{min}$ の速度で嵌通させ、上記シール材を外周面全体に押し広げ、シール材ペースト層を形成した。

さらに、上述の方法と同様にして、再度シール材を付着させ、スクレーピングを行った。なお、2回目のスクレーピングは、1回目のスクレーピングとは逆側の柱状多孔質ハニカ

ム部材の端面からスクレーパを嵌通させた。

最後に、120℃でシール材ペースト層を乾燥して、厚さ0.05mmのシール材層を形成することにより、長径143.8mm×短径71.9mm×長さ150mmの楕円柱状のセラミック構造体を製造した。

【0084】

(参考例3)

(1) 実施例1と同様にして、直径143.7mm×長さ150mmの円柱状の柱状多孔質ハニカム部材を作製した。

(2) 次に、柱状多孔質ハニカム部材の両端面を軸支し、長手方向を回転軸にして柱状多孔質ハニカム部材を100mm/minの速度で回転させながら、この柱状多孔質ハニカム部材の外周面上に、実施例1と同様の組成からなるシール材を適当な間隔を空けて筋状となるように滴下して付着させ、柱状多孔質ハニカム部材の外周面に対して一定の角度に保った板状のスクレーパにより、ペースト状のシール材をできるだけ薄く、かつ、均一な厚さとなるように外周面全体に引き延ばしてシール材ペースト層を形成した。

最後に、120℃でシール材ペースト層を乾燥して、厚さ1.0mmのシール材層を形成することにより、直径143.8mm×長さ150mmの円柱状のセラミック構造体を製造した。

【0085】

(比較例1)

参考例1と同様の組成からなるシール材を使用したほかは、参考例3と同様にして、直径143.8mm×長さ150mmの円柱状のセラミック構造体を製造した。

【0086】

【表 1】

	使用 スクレーパー	無機充填材							無機 バインダー	有機 バインダー	水
		無機粒子(SiC粉末)		無機ハルーン(アルミナ)		無機繊維					
		アスペクト 比	配合量 (重量部)	アスペクト 比	配合量 (重量部)	アスペクト 比	配合量 (重量部)	配合量 (重量部)			
実施例1	円環状	1.5	300	1.01~2	400	—	0	100	10	100	
実施例2	円環状	2.5	300	2~3	400	—	0	100	10	100	
実施例3	円環状	3.5	300	3~4	400	—	0	100	10	100	
実施例4	円環状	4.5	300	4~5	400	—	0	100	10	100	
実施例5	円環状	5.5	300	5~6	400	—	0	100	10	100	
実施例6	円環状	6.5	300	6~7	400	—	0	100	10	100	
実施例7	円環状	7.5	300	7~8	400	—	0	100	10	100	
実施例8	円環状	9.5	300	9~10	400	—	0	100	10	100	
実施例9	円環状	2.0	300	1.01~3	400	—	0	100	10	100	
実施例10	円環状	2.5	300	1.01~4	400	—	0	100	10	100	
実施例11	円環状	3.0	300	1.01~5	400	—	0	100	10	100	
実施例12	楕円環状	1.5	300	1.01~2	400	—	0	100	10	100	
参考例1	円環状	3.0	21	—	0	1~10000	30	15	5	100	
参考例2	円環状	20	21	—	0	10~100	30	15	5	100	
参考例3	板状	1.5	300	1.01~2	400	—	0	100	10	100	
比較例1	板状	3.0	21	—	0	1~10000	30	15	5	100	

【0087】

下記の方法で、各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体の評価試験を行い、その結果を表2に示した。

【0088】

(評価1) 外周のシール材層表面の観察

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体のシール材層からなる外周面を目視により観察し、外周面における凹凸の有無を確認した。

【0089】

(評価2) ハニカム構造体の輪郭度

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体の輪郭度を3次元測定器(ミットヨ社製、BH-V507)を用いて測定した。

【0090】

(評価3) シール材層中の無機充填材のアスペクト比

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体を切断し、その断面をSEM観察することにより、シール材層に含まれている無機充填材のアスペクト比を測定した。

【0091】

(評価4) 熱衝撃試験

各実施例、参考例及び比較例に係るハニカム構造体を厚さ7mmのアルミナファイバからなる断熱材マット(三菱化学社製、マフテック)で丸く包み、金属製の網とバンドでしめて断熱材マットが開かないように固定し、熱衝撃試験用試料を作製した(図7参照)。

そして、熱衝撃試験用試料を電気炉にて昇温速度10℃/分で昇温させ、最高温度で30分保持した後、室温(20℃)に急冷する熱衝撃試験を行った。上記熱衝撃試験は、最高温度を10℃ずつ変えて複数回行い、ハニカム構造体のシール材層にクラックが生じる試験条件を求め、その試験条件での最高温度をハニカム構造体の耐久温度とした。

【0092】

【表2】

	外周の シール材層 表面	輪郭度 (mm)	シール材層中の 無機充填材の アスペクト比	熱衝撃試験 耐久温度(℃)
実施例1	凹凸なし	0.5	1.01~2	550
実施例2	凹凸なし	0.5	2~3	650
実施例3	凹凸なし	0.5	3~4	630
実施例4	凹凸なし	0.5	4~5	610
実施例5	凹凸なし	0.5	5~6	600
実施例6	凹凸なし	0.5	6~7	580
実施例7	凹凸なし	0.5	7~8	560
実施例8	凹凸なし	0.5	9~10	540
実施例9	凹凸なし	0.5	1.01~3	600
実施例10	凹凸なし	0.5	1.01~4	630
実施例11	凹凸なし	0.5	1.01~5	630
実施例12	凹凸なし	0.5	1.01~2	560
参考例1	凹凸なし	0.7	1~10000	500
参考例2	凹凸なし	0.7	10~100	520
参考例3	凹凸有り	1.0	1.01~2	500
比較例1	凹凸有り	1.2	1~10000	480

【0093】

表2に示したように、環状スクレーパを使用して製造した実施例1~12及び参考例1~2に係るハニカム構造体は、その外周面に凹凸が見られず、輪郭度が低く、その長手方向に垂直な断面の輪郭において、ばらつきが少ないものであった。また、シール材層におけ

る無機充填材のアスペクト比が1.01～1.0の範囲内であった実施例1～12及び参考例3に係るハニカム構造体は、熱衝撃試験における耐久温度が高かった。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】ハニカム構造体の一例を模式的に示した斜視図である。

【図2】(a)は、図1に示したハニカム構造体を構成する柱状多孔質ハニカム小型部材を模式的に示した斜視図であり、(b)は、そのA-A線断面図である。

【図3】本発明のハニカム構造体の製造方法における塗布材付着工程及びスクレーピング工程を模式的に示した工程流れ図である。

【図4】(a)は、本発明のハニカム構造体の製造方法において使用されるスクレーパの一例を模式的に示した平面図であり、(b)は、(a)に示したスクレーパの断面図である。

【図5】従来の柱状多孔質ハニカム部材の外周にシール材ペースト層を形成する工程の一例を模式的に示した説明図である。

【図6】従来のハニカム構造体におけるシール材層の状態を模式的に示した説明図である。

【図7】熱衝撃試験用試料の一例を示した写真である。

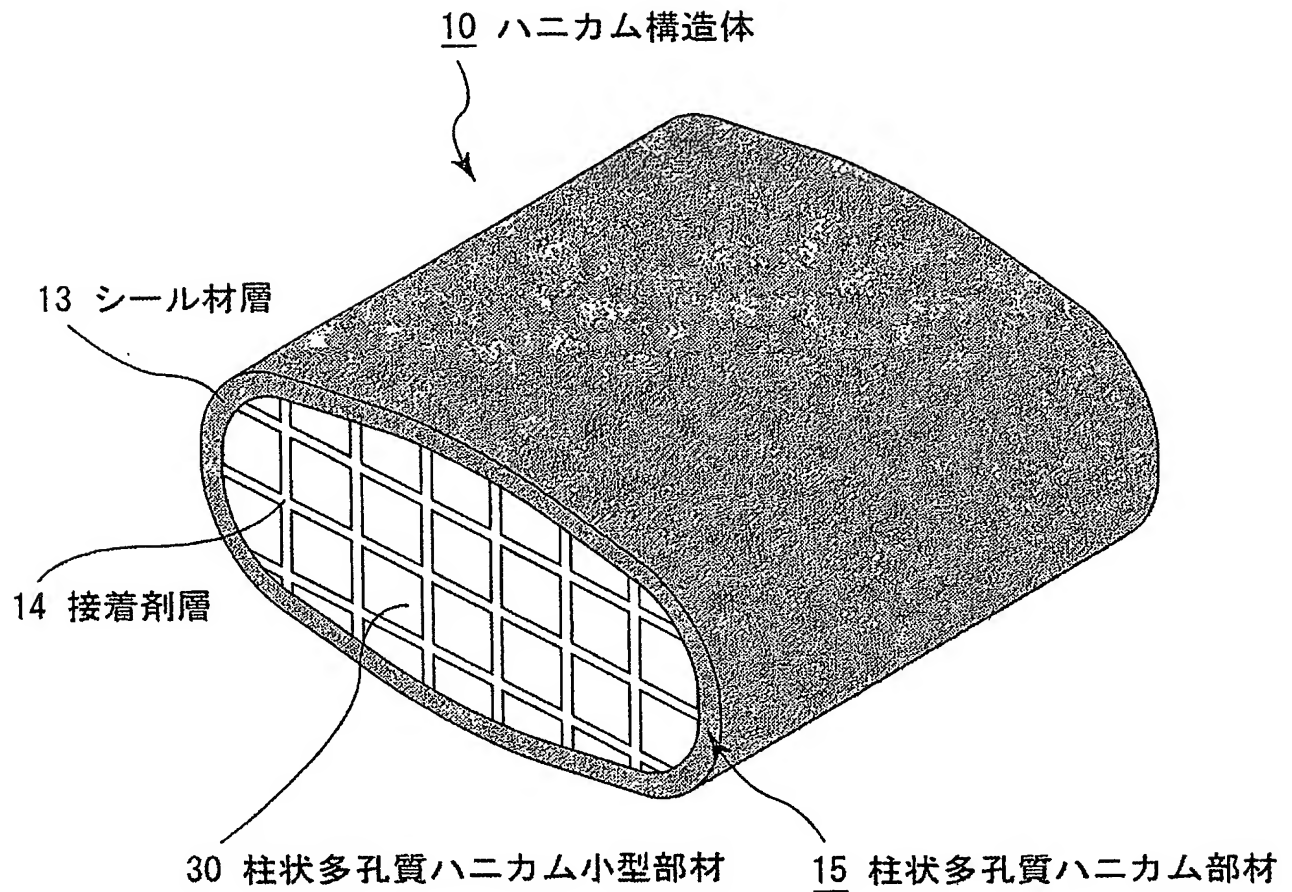
【符号の説明】

【0095】

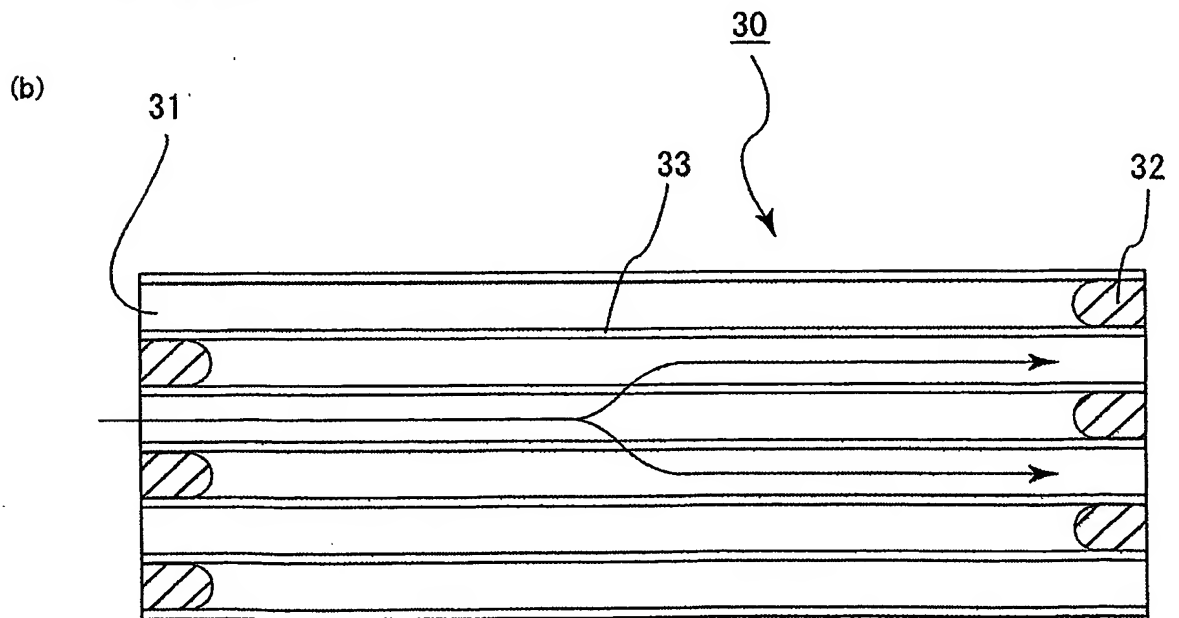
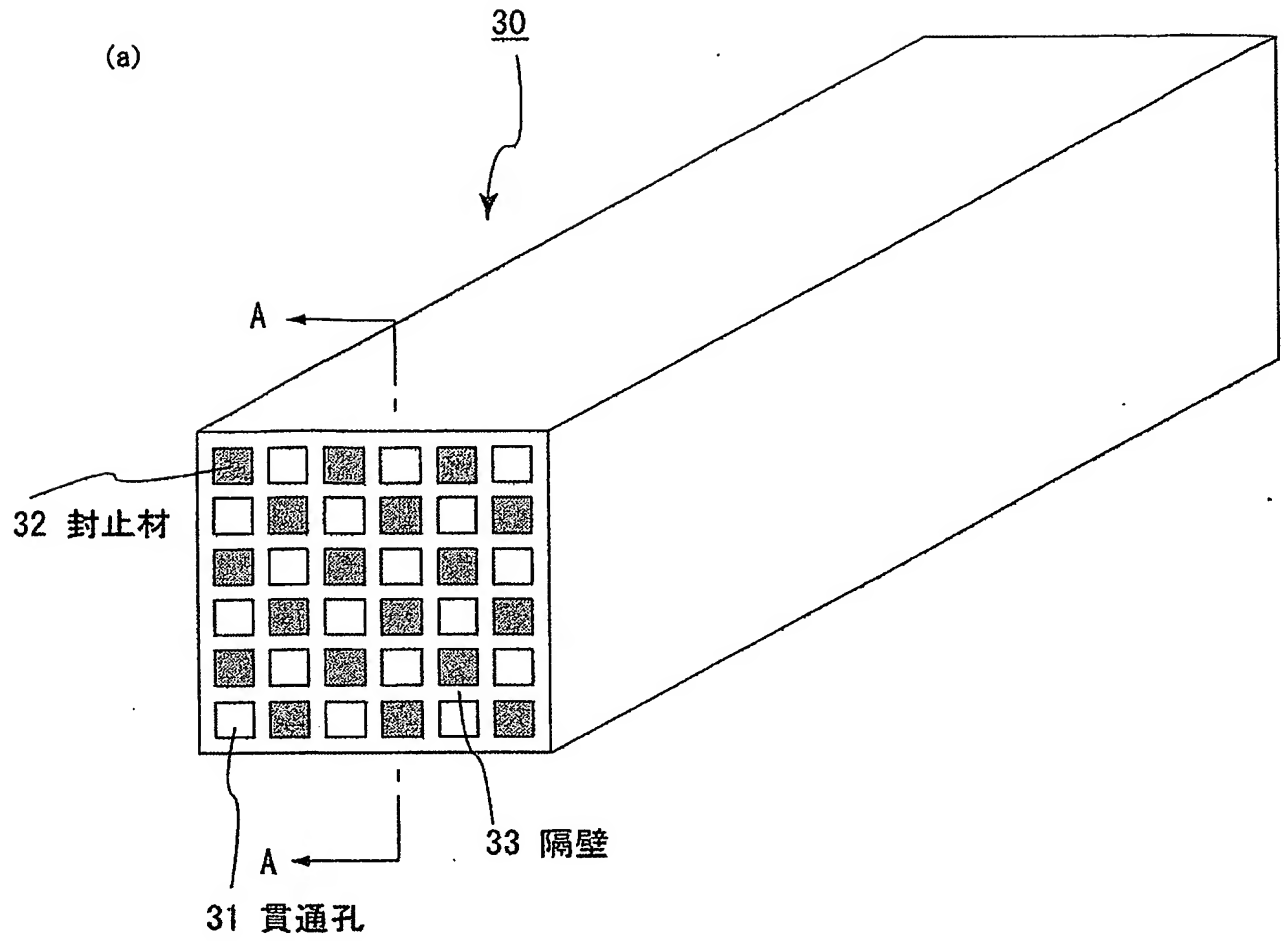
- 10、54 ハニカム構造体
- 13、52 シール材層
- 14 接着剤層
- 15、50 柱状多孔質ハニカム部材
- 30 柱状多孔質ハニカム小型部材
- 31 貫通孔
- 32 封止材
- 33 隔壁
- 51 板状のスクレーパ
- 53 離脱部
- 130 ペースト状のシール材
- 131 シール材ペースト層
- 200 環状のスクレーパ
- 201 中心部材
- 202 挟持用部材

【書類名】図面

【図 1】



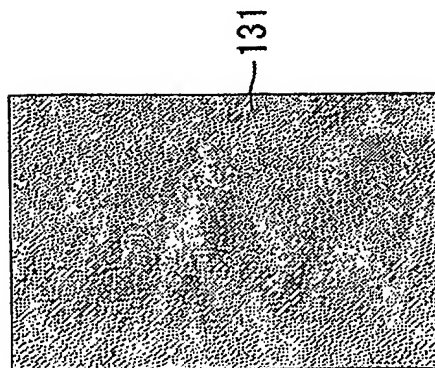
【図 2】



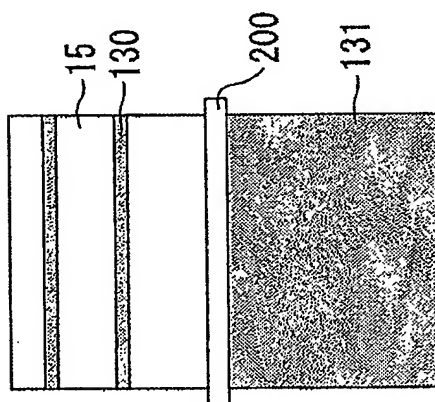
A-A線断面図

【図 3】

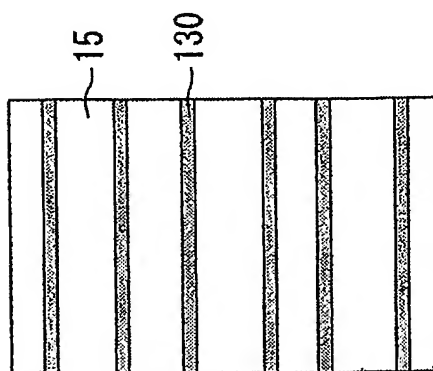
(c)



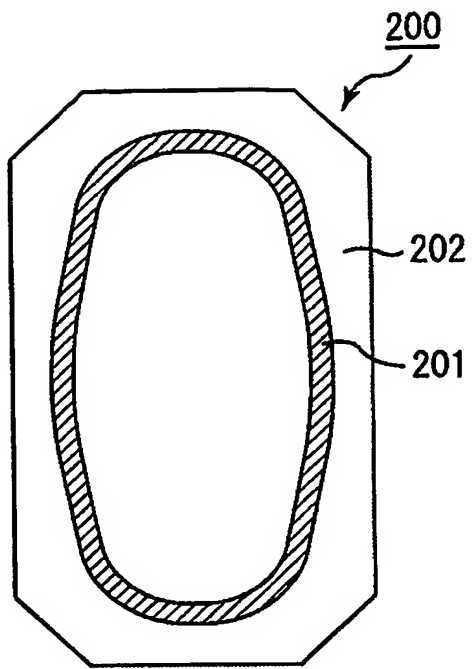
(b)



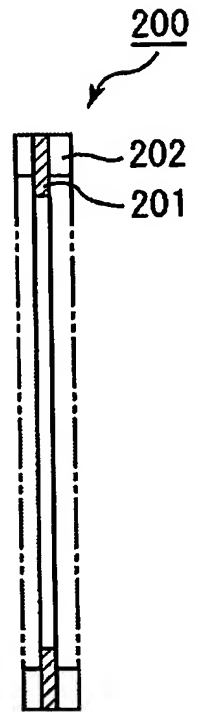
(a)



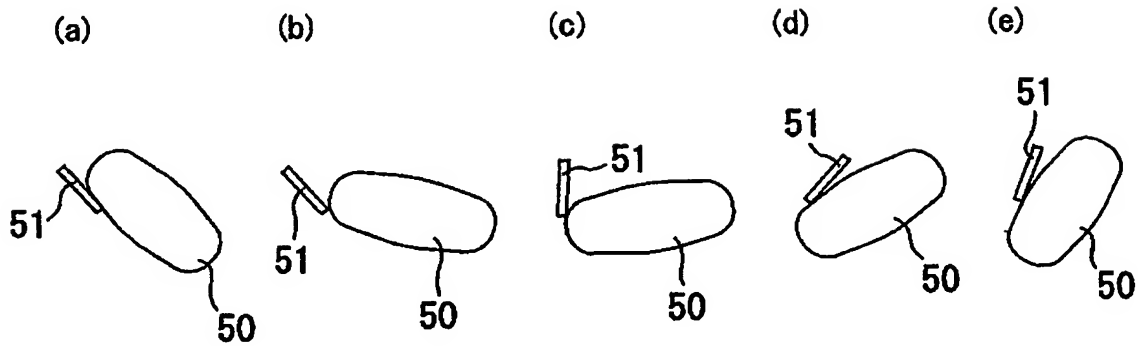
【図 4】



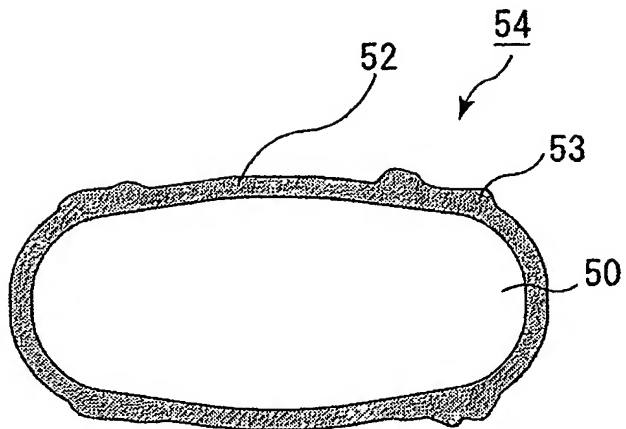
(b)



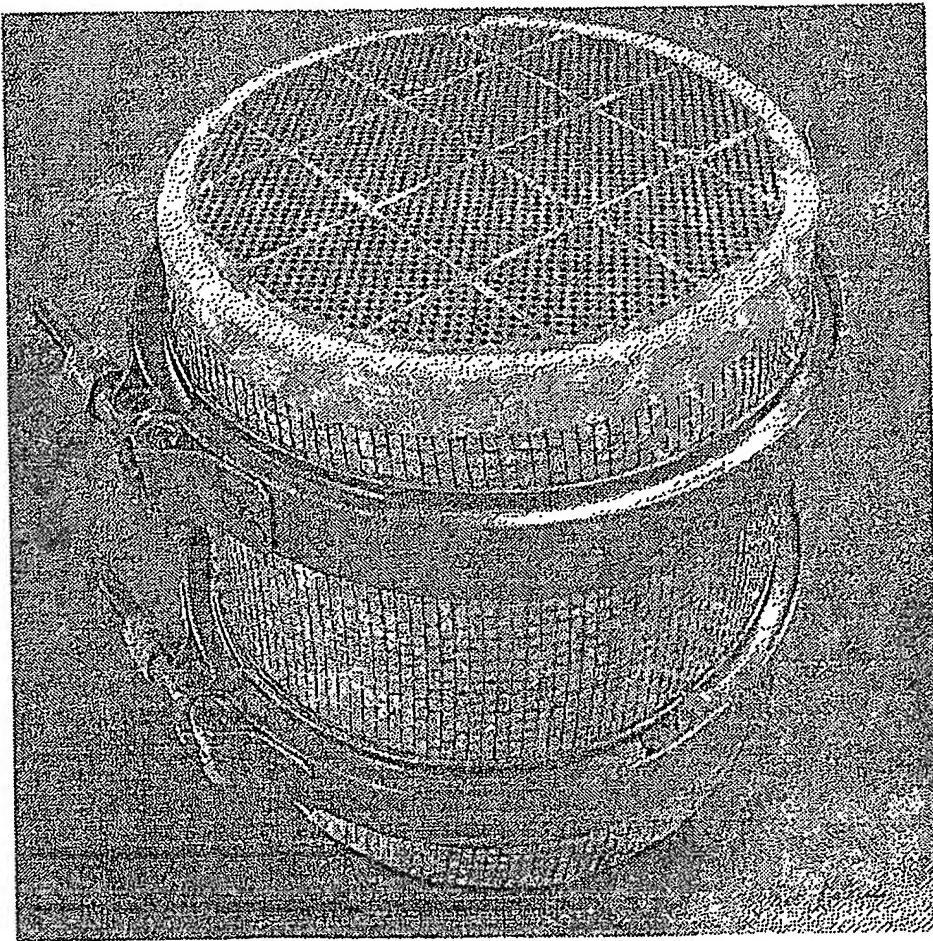
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 その長手方向に垂直な断面の輪郭にばらつきを生じさせにくく、かつ、シール材層の厚さを薄くすることができるハニカム構造体の製造方法、及び、このハニカム構造体の製造方法において好適に用いることができるシール材を提供する。

【解決手段】 柱状多孔質ハニカム部材の外周部にシール材層が形成されたハニカム構造体を製造する方法であって、前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に、前記シール材層の原料となるペースト状のシール材を付着させるシール材付着工程と、前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面と摺接可能な環状のスクレーパを前記柱状多孔質ハニカム部材の長手方向に嵌通させることにより、前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面に付着させたペースト状のシール材を前記柱状多孔質ハニカム部材の外周面全体に押し広げるスクレーピング工程とを有するハニカム構造体の製造方法。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-376226
受付番号	50301832065
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年11月 6日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年11月 5日

特願 2003-376226

出願人履歴情報

識別番号

[000000158]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住所

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

氏名

イビデン株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016444

International filing date: 05 November 2004 (05.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-376226
Filing date: 05 November 2003 (05.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse